

(11)Publication number : 10-223629

(43)Date of publication of application : 21.08.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

(21)Application number : 09-024068

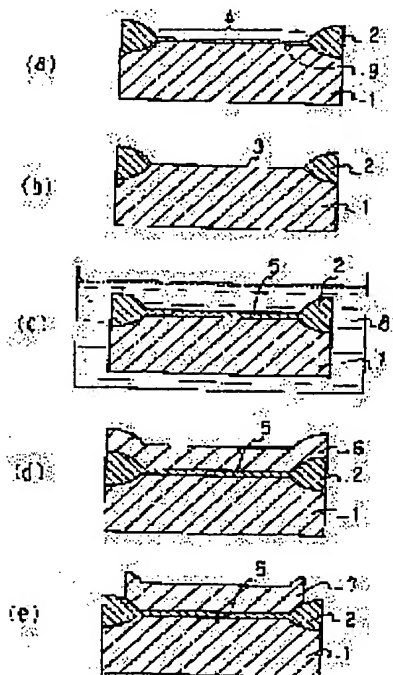
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRON CORP  
KOBAYASHI HIKARI

(22)Date of filing : 06.02.1997

(72)Inventor : KOBAYASHI HIKARI  
YONEDA KENJI  
NISHIYAMA MASAYOSHI**(54) METHOD OF FORMING OXIDE FILM ON SEMICONDUCTOR SURFACE AND  
MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of forming a high-quality oxide film on a semiconductor substrate surface at a high controllability, and method of manufacturing a semiconductor device.

**SOLUTION:** After cleaning the surface of an Si substrate 1, it is dipped in a 0.5vol.% HF aqueous soln. for 5min. to remove impurities on active regions 4 and natural oxide film 9. The substrate 1 is rinsed with ultra-pure water for 5min. and dipped in a 72.4vol.% perchloric acid aqueous soln. heated at 203° C to form a silicon oxide film 5 on the surface. Gate electrodes 7 are formed on this film 5.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]	30.04.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	19.03.2004
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3571160
[Date of registration]	02.07.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2004-007976
[Date of requesting appeal against examiner's	19.04.2004

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor which forms a semi-conductor oxide film in the front face of said semi-conductor substrate by being immersed into the solution containing the perchloric acid which heated the semi-conductor substrate.

[Claim 2] The formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor which forms a semi-conductor oxide film in the front face of said semi-conductor substrate by exposing said semi-conductor substrate to the gas containing perchloric acid, heating a semi-conductor substrate.

[Claim 3] The manufacture approach of the semiconductor device which forms a semi-conductor oxide film in the front face of said semi-conductor substrate, and forms a conductive layer on said semi-conductor oxide film by being immersed into the solution containing the perchloric acid which heated the semi-conductor substrate.

[Claim 4] The manufacture approach of the semiconductor device which forms a semi-conductor oxide film in the front face of said semi-conductor substrate, and forms a conductive layer on said semi-conductor oxide film by exposing said semi-conductor substrate to the gas containing perchloric acid, heating a semi-conductor substrate.

[Claim 5] The formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor according to claim 1 which the temperature of the solution containing perchloric acid is 170 degrees C or more, and is below the boiling point of the solution containing said perchloric acid, or the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 3.

[Claim 6] The formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor according to claim 1 that the concentration of the perchloric acid in the solution containing perchloric acid is more than 10vol(s).%, or the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 3.

[Claim 7] The formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor according to claim 2 that the gas containing perchloric acid is a steam, or the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 4.

[Claim 8] The formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor according to claim 2 that whenever [stoving temperature / of a semi-conductor substrate] is 170 degrees C or more 500 degrees C or less, or the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 11.

[Claim 9] The formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor according to claim 2 that the concentration of the perchloric acid in the gas containing perchloric acid is more than 10vol(s).%, or the manufacture approach of a semiconductor device according to claim 4.

[Claim 10] The formation approach of the oxide film on claim 1 which consists of at least one ingredient chosen from the group which a semi-conductor substrate becomes from single crystal silicon, polycrystalline silicon, amorphous silicon, gallium arsenide, indium phosphide, silicon

germanium carbide, and silicon germanium, or the front face of a semi-conductor given in 2, claim 3, or the manufacture approach of a semiconductor device given in 4.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of the oxide film on the metal-oxide film-semiconductor device used for a semiconductor integrated circuit etc., i.e., an MOS (metal oxide semiconductor) device, and the front face of a semi-conductor especially applicable to ultra-thin gate oxide, a capacity oxide film, etc. of an MOS transistor and MOS capacity, and the manufacture approach of a semiconductor device.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the case of the silicon device, as the gate oxide and the capacity oxide film of a semiconductor device, a division MOS transistor, and MOS capacity, the diacid-ized silicone film (henceforth an "oxide film") is usually used. High dielectric-breakdown pressure-proofing, the high amount of dielectric-breakdown charges, the low fixed density of electric charge, a low movable ion consistency, and a low interface-state-density consistency are required of these oxide films. Therefore, washing of a wafer is one of the very important processes. On the other hand, with detailed-izing of a device, and high integration, gate oxide and a capacity oxide film are thin-film-ized, for example, a design rule 0.1 micrometers or less requires ultra-thin gate oxide 4nm or less. Conventionally, the gate oxide of an MOS transistor is an elevated temperature 600 degrees C or more, and was formed by exposing a semi-conductor substrate to oxidizing quality ambient atmospheres, such as desiccation oxygen and a steam, (for example, refer to 131-168 pages in VLSI Technology (VLSI Technology), S.M.Sze edit, and 1984).

[0003] Moreover, the chemical vapor deposition (CVD method) which makes an oxide film deposit on a substrate front face was used by carrying out the pyrolysis of a mono silane or the dichlorosilane at 400-900 degrees C, and making it react with oxygen in addition to thermal oxidation. Moreover, as an approach of growing up an oxide film at low temperature, a semi-conductor substrate is immersed into drug solutions, such as a strong nitric acid of an oxidizing quality, and there are an approach of forming a chemical oxide film and the approach of forming an oxide film by anodic oxidation. However, by the approach of forming a chemical oxide film, the thickness range which can grow was restricted and there was a trouble that the oxide film which has the thick thickness more than fixed could not be formed. Moreover, by the approach of forming an oxide film by anodic oxidation, although the growth range of thickness is comparatively wide, there is a trouble that enough oxide films of electrical properties, such as an interface property and a dielectric-breakdown property, cannot be formed. In addition, there are an approach of oxidizing thermally as an approach of forming an oxide film at low temperature, while irradiating ultraviolet rays, and the approach of oxidizing in the plasma. However, also when

which approach is used, it is in a difficult situation to form the oxide film of thin high quality with sufficient repeatability with a sufficient controllability.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the conventional comparatively hot thermal oxidation, there was a trouble that the controllability of the thickness at the time of forming an oxide film 4nm or less was missing. Moreover, in order to raise the controllability of thickness, when oxidation at low temperature was performed, there were troubles, like that an interface-state-density consistency is high and the fixed density of electric charge is high in respect of the membrane quality of the formed oxide film. Moreover, the oxide film deposited by chemical vapor deposition also has the thickness controllability and the problem same in respect of membrane quality. It not only degrades the hot carrier property of an MOS transistor, but especially generating of an interface-state-density consistency causes problems especially fatal in a detailed device, such as a fall of the instability of the threshold voltage of a transistor, and carrier mobility. Furthermore, reduction of the amount of heat treatments of a heat treatment process is also demanded by detailed-ization of a component. However, when it was going to form the thermal oxidation film at low temperature 400 degrees C or less, the growth rate of an oxide film was remarkably low besides the problem of the above-mentioned membrane quality, and it was difficult to realize thickness which can be used as gate oxide.

[0005] This invention aims at offering the formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor which can form the oxide film of high quality in the front face of a semi-conductor substrate with a sufficient controllability, and the manufacture approach of a semiconductor device, without being made in order to solve said technical problem in the conventional technique, and using heating at high temperature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] in order to attain said purpose, the 1st formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor concerning this invention is characterized by forming a semi-conductor oxide film in the front face of 4s persons and said semi-conductor substrate being immersed into the solution containing the perchloric acid which heated the semi-conductor substrate. According to the 1st formation approach of the oxide film on this front face of a semi-conductor, the semi-conductor oxide film of 1-30nm of thickness can be formed in the front face of a semi-conductor substrate, without using heating at high temperature. Moreover, since the content of the metal impurity in an oxide film decreases extremely by using perchloric acid, the semi-conductor oxide film excellent in the low interface property of an interface-state-density consistency and the fixed density of electric charge can be formed. Moreover, the thickness of a semi-conductor oxide film is easily controllable by adjusting the immersion time amount to the inside of the solution containing perchloric acid.

[0007] Moreover, in the 1st formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor of said this invention, it is desirable that the temperature of the solution containing perchloric acid is 170 degrees C or more, and it is below the boiling point of the solution containing said perchloric acid. According to this desirable example, the growth rate of the semi-conductor oxide film by perchloric acid is highly maintainable.

[0008] Moreover, in the 1st formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor of said this invention, it is desirable that the concentration of the perchloric acid in a perchloric acid solution is more than 10vol(s)%. Moreover, in the 1st formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor of said this invention, it is desirable to consist of at least one ingredient chosen from the group which a semi-conductor substrate becomes from single crystal silicon, polycrystalline silicon, amorphous silicon, gallium arsenide, indium phosphide, silicon germanium carbide, and silicon germanium. It is because the application range is wide as a semi-conductor substrate.

[0009] Moreover, the 2nd formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor concerning this invention is characterized by forming a semi-conductor oxide film in the front face of said semi-conductor substrate by exposing said semi-conductor substrate to the gas containing perchloric acid, heating a semi-conductor substrate. According to the 2nd formation approach of the oxide film on this front face of a semi-conductor, the semi-conductor

oxide film which has the uniform quality of 1–30nm of thickness can be formed in the front face of a semi-conductor substrate, without using heating at high temperature. Moreover, since the content of the metal impurity in an oxide film decreases extremely by using perchloric acid, the semi-conductor oxide film excellent in the low interface property of an interface-state-density consistency and the fixed density of electric charge can be formed. Moreover, the thickness of a semi-conductor oxide film is easily controllable by adjusting the exposure time to the gas containing perchloric acid.

[0010] Moreover, in the 2nd formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor of said this invention, it is desirable that the gas containing perchloric acid is a steam. In this case, ozone may be added further.

[0011] Moreover, in the 2nd formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor of said this invention, it is desirable that whenever [ stoving temperature / of a semi-conductor substrate ] is 170 degrees C or more 500 degrees C or less. Moreover, in the 2nd formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor of said this invention, it is desirable that the concentration of the perchloric acid in the gas containing perchloric acid is more than 10vol(s).%.

[0012] Moreover, in the 2nd formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor of said this invention, it is desirable to consist of at least one ingredient chosen from the group which a semi-conductor substrate becomes from single crystal silicon, polycrystalline silicon, amorphous silicon, gallium arsenide, indium phosphide, silicon germanium carbide, and silicon germanium.

[0013] Moreover, the 1st manufacture approach of the semiconductor device concerning this invention is characterized by forming a semi-conductor oxide film in the front face of said semi-conductor substrate, and forming a conductive layer on said semi-conductor oxide film by being immersed into the perchloric acid solution which heated the semi-conductor substrate. Since according to the 1st manufacture approach of this semiconductor device the semi-conductor oxide film of 1–30nm of thickness useful as gate oxide of an MOS transistor can be formed in the front face of a semi-conductor substrate with a sufficient controllability and this semi-conductor oxide film becomes the thing excellent in the low interface property of an interface-state-density consistency and the fixed density of electric charge, without using heating at high temperature, semiconductor devices, such as a highly efficient MOS transistor, are realizable.

[0014] Moreover, in the 1st manufacture approach of the semiconductor device of said this invention, it is desirable that the temperature of the solution containing perchloric acid is 170 degrees C or more, and it is below the boiling point of the solution containing said perchloric acid.

[0015] Moreover, in the 1st manufacture approach of the semiconductor device of said this invention, it is desirable that the concentration of the perchloric acid in the solution containing perchloric acid is more than 10vol(s).%. Moreover, in the 1st manufacture approach of the semiconductor device of said this invention, it is desirable to consist of at least one ingredient chosen from the group which a semi-conductor substrate becomes from single crystal silicon, polycrystalline silicon, amorphous silicon, gallium arsenide, indium phosphide, silicon germanium carbide, and silicon germanium.

[0016] Moreover, the 2nd manufacture approach of the semiconductor device concerning this invention is characterized by forming a semi-conductor oxide film in the front face of said semi-conductor substrate, and forming a conductive layer on said semi-conductor oxide film by exposing said semi-conductor substrate to the gas containing perchloric acid, heating a semi-conductor substrate. Since according to the 2nd manufacture approach of this semiconductor device the semi-conductor oxide film which has the uniform quality of 1–30nm of thickness useful as gate oxide of an MOS transistor can be formed in the front face of a semi-conductor substrate with a sufficient controllability and this semi-conductor oxide film becomes the thing excellent in the low interface property of an interface-state-density consistency and the fixed density of electric charge, without using heating at high temperature, semiconductor devices, such as a highly efficient MOS transistor, are realizable.

[0017] Moreover, in the 2nd manufacture approach of the semiconductor device of said this

invention, it is desirable that the gas containing perchloric acid is a steam. In this case, ozone may be added further.

[0018] Moreover, in the 2nd manufacture approach of the semiconductor device of said this invention, it is desirable that whenever [stoving temperature / of a semi-conductor substrate] is 170 degrees C or more 500 degrees C or less. Moreover, in the 2nd manufacture approach of the semiconductor device of said this invention, it is desirable that the concentration of the perchloric acid in the gas containing perchloric acid is more than 10vol(s).%.

[0019] Moreover, in the 2nd manufacture approach of the semiconductor device of said this invention, it is desirable to consist of at least one ingredient chosen from the group which a semi-conductor substrate becomes from single crystal silicon, polycrystalline silicon, amorphous silicon, gallium arsenide, indium phosphide, silicon germanium carbide, and silicon germanium.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained still more concretely using the gestalt of operation.

<Gestalt of the 1st operation> The gestalt of the 1st operation which forms a semi-conductor oxide film by this invention is first explained using drawing 1. In the gestalt of this operation, the case where a single crystal silicon substrate is used as a semi-conductor substrate is mentioned as an example, and the case where MOS capacity is formed is explained.

[0021] First, as shown in drawing 1 (a), the component isolation region 2 and the active region 4 which is a field which forms a component were formed on the silicon substrate 1. As a component isolation region 2, the oxide film of LOCOS (Local oxidation of Silicon) structure was formed by 500nm thickness by 1000-degree C steam oxidation. In the front face of an active region 4, it is SiO<SUB>2 of about 1.2nm of thickness as natural oxidation film 9. The film exists. As a silicon substrate 1, as a channel stopper of the component isolation region 2, boron is poured in with the acceleration energy of 50keV(s) with well-known ion-implantation using p mold conductivity (100) side bearing and the single crystal silicon substrate of 10-15ohms of specific resistance cm which were produced by the Czochralski method (CZ process) so that the concentration of  $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  (atom) may be obtained.

[0022] next, it is shown in drawing 1 (a) and (b) -- as -- a well-known RCA cleaning method (W. Kern, D.A.Plutien:RCA review 31,187 pages, 1970) -- after washing the front face of a silicon substrate 1 by law, this silicon substrate 1 was immersed in the hydrofluoric-acid (HF) water solution of concentration 0.5vol.% for 5 minutes, and the impurity and the natural oxidation film 9 on an active region 4 were removed.

[0023] Next, as shown in drawing 1 (c), after carrying out the rinse (washing) of the silicon substrate 1 for 5 minutes with ultrapure water, silicon oxide 5 was formed in the front face of a silicon substrate 1 by being immersed in the perchloric acid (HClO<sub>4</sub>) water solution 8 of concentration 72.4vol.% heated at 203 degrees C for 37 minutes. When oxidizing using the perchloric acid water solution 8 of such concentration 72.4vol.%, specifically, it is desirable the temperature near 203 degrees C which is the boiling point of this perchloric acid water solution 8 about the temperature of the perchloric acid water solution 8, and to hold at 195-203 degrees C. It is because the growth rate of the semi-conductor oxide film by perchloric acid becomes low below 195 degrees C.

[0024] Next, in order to form an electrode, after depositing aluminum 6 in 1-micrometer thickness by the spatter (drawing 1 (d)) and carrying out pattern NINGU of the gate electrode with a well-known photolithography technique, aluminum 6 was etched with the well-known dry etching technique, and the gate electrode 7 was formed (drawing 1 (e)). MOS capacity was produced according to the above process.

[0025] It washes to drawing 2 and X linear-light electron spectrum which observed the silicon substrate which removed the natural oxidation film after being immersed for 40 minutes into the perchloric acid water solution of concentration 72.4vol.% heated at 203 degrees C is shown. X linear-light electron spectrum was measured using ESCALAB220 i-XL made from VG. Under the present circumstances, as an X line source, K alpha rays of aluminum whose energy is 1487eV were used. The photoelectron was observed in the surface perpendicular direction. Among drawing 2, a peak (1) is based on a photoelectron from 2 p orbitals of Si of a silicon substrate,

and depends a peak (2) on a photoelectron from 2 p orbitals of Si of silicon oxide. It was 8.0nm when the thickness of an oxide film was calculated from the ratio of the integrated intensity of a peak (2) and a peak (1). Here, 2.6nm was used as a mean free path in a silicon substrate, using 3.5nm as a mean free path in the silicon oxide of the photoelectron from 2 p orbitals of Si. Moreover, even if it used ERIPUSONATA, the thickness of an oxide film estimated it as 8.0nm.

[0026] As mentioned above, according to the gestalt of this operation, it was checked by oxidizing the front face of a silicon substrate using a perchloric acid water solution that it is possible to form silicon oxide 8nm or more at about 200-degree C low temperature.

[0027] Moreover, since the content of the metal impurity in an oxide film decreased extremely by using a perchloric acid water solution in this way, silicon oxide excellent in the low interface property of an interface-state-density consistency and the fixed density of electric charge was able to be formed.

[0028] Drawing 3 plots the thickness of silicon oxide to the time amount immersed in the perchloric acid water solution of concentration 72.4vol.% heated at 203 degrees C. It washed, and it was immersed in the perchloric acid water solution of concentration 72.4vol.% which heated the silicon substrate which removed the natural oxidation film with the hydrofluoric-acid (HF) water solution of concentration 1.0vol.% at 203 degrees C, and asked for the thickness of silicon oxide from X linear-light electron spectrum observed after that. As shown in drawing 3, in 2.5nm or more of thickness, by the thickness of silicon oxide increasing linearly with time amount, and adjusting the immersion time amount to the inside of a perchloric acid water solution shows that the thickness of silicon oxide is easily controllable.

[0029] In addition, in the gestalt of this operation, although the case where the perchloric acid water solution of concentration 72.4vol.% was used was mentioned as the example and explained, it is not necessarily limited to the perchloric acid solution of this concentration, and if the concentration of perchloric acid is more than 10vol(s).%, the desired end can be attained.

[0030] Moreover, in the gestalt of this operation, although the perchloric acid solution 8 is used in order to form silicon oxide 5, perchloric acid is not necessarily limited to a solution and can form the same semi-conductor oxide film also by making gaseous perchloric acid and a gaseous semi-conductor react.

[0031] By making the gas and semi-conductor which contain perchloric acid in below react explains the case where a semi-conductor oxide film is formed.

<Gestalt of the 2nd operation> Drawing 4 is the schematic diagram showing the formation equipment of the oxide film in the gestalt of operation of the 2nd of this invention. Volume 1000cm<sup>3</sup> constituted with sapphire (aluminum 2O<sub>3</sub>) as shown in drawing 4 In the oblong chamber 101, the semi-conductor substrate 102 is supported in the level condition. The halogen lamp 103 is formed in the outside upper part and the outside lower part of a chamber 101, and it enables it to heat the semi-conductor substrate 102 from the upper and lower sides with this halogen lamp 103. It enables it to introduce the anhydrous HF gas 104 for removing the natural oxidation film of the front face of the semi-conductor substrate 102 from the left end of a chamber 101, before forming an oxide film, ozone gas 105, and the steam 106 of perchloric acid in this oxide film formation equipment. These gas is exhausted from the exhaust air port 107 at the right end of a chamber 101, after reacting on the front face of the semi-conductor substrate 102 in a chamber 101. Although actual equipment is equipped with the semi-conductor substrate conveyance device, a control section, a power supply section, etc., near the chamber which actually performs a process is shown in the gestalt of this operation.

[0032] Next, the case where an oxide film is formed is explained using the formation equipment of the oxide film equipped with the above-mentioned configuration. In this case, the single crystal silicon substrate of the diameter of 200mm was used as a semi-conductor substrate 102. Moreover, the pressure in a chamber 101 is set as 100Torr(s).

[0033] First, after arranging the semi-conductor substrate (single crystal silicon substrate) 102 to the position in a chamber 101, in order to remove the natural oxidation film of the front face of the semi-conductor substrate (single crystal silicon substrate) 102, anhydrous HF gas 104 was introduced by the flow rate of 50cc/second over about 5 seconds in the chamber 101. Thereby, the natural oxidation film of the front face of the semi-conductor substrate (single



crystal silicon substrate) 102 was removed completely, and the pure silicon front face was exposed. Next, introducing the steam 106 of perchloric acid in a chamber 101 by the flow rate of 200cc/second, it heated so that the skin temperature of the semi-conductor substrate (single crystal silicon substrate) 102 might become 300 degrees C with a halogen lamp 103. When heated for 180 seconds in this condition, silicon oxide of 6nm of thickness was formed in the front face of the semi-conductor substrate (single crystal silicon substrate) 102. In this case, in addition to the steam 106 of perchloric acid, silicon oxide can be efficiently formed also by introducing ozone gas 105.

[0034] Also in the gestalt of this operation, the thickness of silicon oxide is easily controllable by adjusting the amount (exposure time to the steam 106 of perchloric acid) of the steam 106 of the perchloric acid introduced in a chamber 101.

[0035] After forming silicon oxide in the front face of the semi-conductor substrate (single crystal silicon substrate) 102 as mentioned above, according to the production flow of the MOS capacity shown in drawing 1 of the gestalt of implementation of the above 1st, an MOS device is producible.

[0036] In addition, in the gestalt of this operation, although the case where the steam of perchloric acid was used was mentioned as the example and explained, if the concentration of perchloric acid is more than 10vol(s).%, the desired end can be attained. In this case, the ozone gas other than perchloric acid may be contained.

[0037] Moreover, in the gestalt of this operation, although whenever [ stoving temperature / of a semi-conductor substrate ] is set as 300 degrees C, it is not necessarily limited to this temperature and whenever [ stoving temperature / of a semi-conductor substrate ] should just be 170 degrees C or more 500 degrees C or less.

[0038] Moreover, in the gestalt of this operation, although gas is introduced in parallel with the field of the semi-conductor substrate 102, it is not necessarily limited to this configuration and the shower head etc. may be used.

[0039] Moreover, in the gestalt of this operation, although the front face of the semi-conductor substrate 102 is heated with the halogen lamp 103, it is also possible for it not to necessarily be limited to this configuration and to use resistance heating.

[0040] Moreover, in the gestalt of the above 1st and the 2nd implementation, although the case where a single crystal silicon substrate was used as a semi-conductor substrate was mentioned as the example and explained, it is not necessarily limited to a single crystal silicon substrate, and can also apply to the substrate which consists of other semi-conductors, such as polycrystalline silicon, amorphous silicon, gallium arsenide, indium phosphide, silicon germanium, and silicon germanium carbide.

[0041]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, by using perchloric acid, the cheap oxide film of the high quality excellent in the interface property can be formed in a semi-conductor front face at low temperature 500 degrees C or less, and a highly efficient MOS device can be realized by using these oxide films as gate oxide.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.



---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a process Fig. in the case of forming MOS capacity using the formation approach of the oxide film on the front face of a semi-conductor in the gestalt of operation of the 1st of this invention. The process at which (a) forms a component isolation region and an active region on a silicon substrate, The process from which (b) removes the natural oxidation film on the front face of silicon, the process which (c) is immersed in the solution containing perchloric acid in a silicon substrate, and forms an oxide film, the process in which (d) forms an electrode layer, and (e) show the process which forms a gate electrode, respectively.

[Drawing 2] It is X linear-light electron spectrum measured after the silicon substrate was immersed for 40 minutes into the perchloric acid water solution of concentration 72.4vol.% heated at 203 degrees C in the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the relation between the immersion time amount at the time of a silicon substrate being immersed into the perchloric acid water solution of concentration 72.4vol.% heated at 203 degrees C and 195 degrees C in the gestalt of operation of the 1st of this invention, and the thickness of silicon oxide.

[Drawing 4] It is the schematic diagram showing the formation equipment of the oxide film in the gestalt of operation of the 2nd of this invention.

## [Description of Notations]

- 1 Silicon Substrate (Semi-conductor Substrate)
- 2 Component Isolation Region
- 3 Pure Silicon Front Face
- 4 Active Region
- 5 Silicon Oxide
- 6 Aluminum
- 7 Gate Electrode
- 8 Perchloric Acid Water Solution
- 9 Natural Oxidation Film
- 101 Chamber
- 102 Semi-conductor Substrate (Single Crystal Silicon Substrate)
- 103 Halogen Lamp
- 104 Anhydrous HF Gas Installation Rhine
- 105 Ozone Gas Installation Rhine
- 106 Perchloric Acid Steamy Installation Rhine
- 107 Exhaust Air Port

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

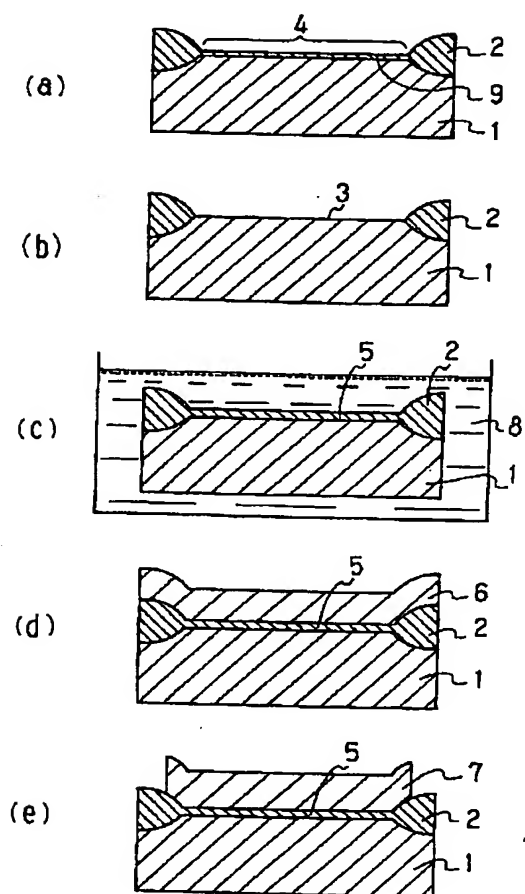
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

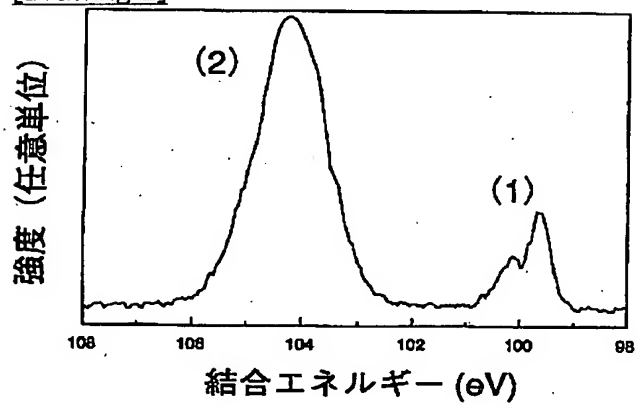
DRAWINGS

---

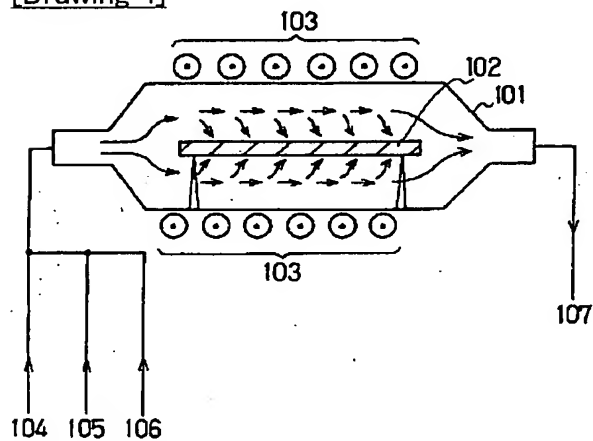
[Drawing 1]



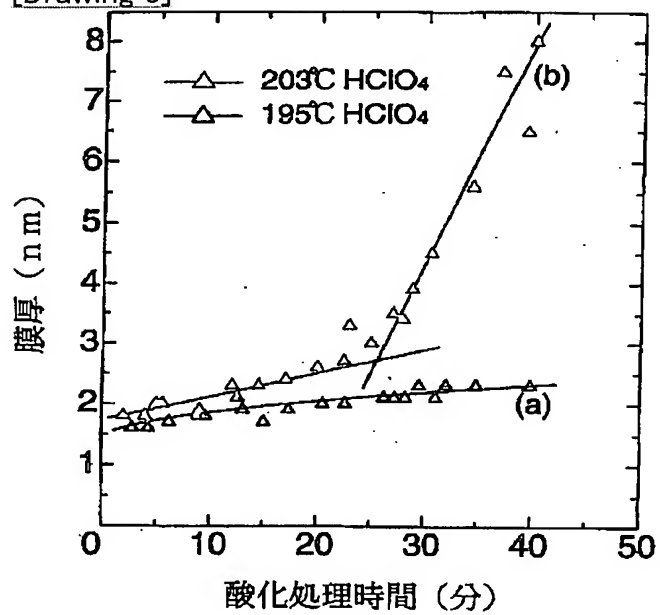
[Drawing 2]



[Drawing 4]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-223629

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

U

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-24068

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月6日

(71) 出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町1番1号

(71) 出願人 594056384

小林 光

京都府京都市東山区本町9丁目106番地

(72) 発明者 小林 光

京都府京都市東山区本町9丁目106番地

(72) 発明者 米田 健司

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72) 発明者 西山 雅祥

大阪府河内長野市南花台1丁目20番10号

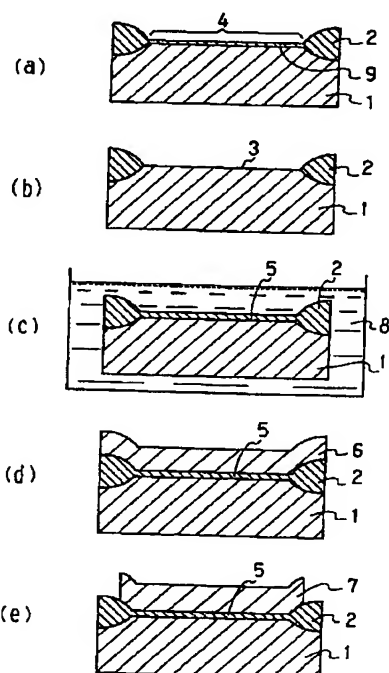
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 半導体表面の酸化膜の形成方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温加熱を用いることなく、半導体基板の表面に高品質の酸化膜を制御性よく形成することのできる半導体表面の酸化膜の形成方法及び半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 シリコン基板1の表面を洗浄した後、濃度0.5 vol.%のHF水溶液に5分間浸漬し、活性領域4上の不純物及び自然酸化膜9を除去する。シリコン基板1を超純水で5分間リンス(洗浄)した後、このシリコン基板1を、203℃に加熱した濃度72.4 vol.%の過塩素酸水溶液8に37分間浸漬し、シリコン基板1の表面にシリコン酸化膜5を形成する。シリコン酸化膜5の上にゲート電極7を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板を、加熱した過塩素酸を含む溶液中に浸漬することにより、前記半導体基板の表面に半導体酸化膜を形成する半導体表面の酸化膜の形成方法。

【請求項2】 半導体基板を加熱しながら、前記半導体基板を過塩素酸を含む気体に暴露することにより、前記半導体基板の表面に半導体酸化膜を形成する半導体表面の酸化膜の形成方法。

【請求項3】 半導体基板を加熱した過塩素酸を含む溶液中に浸漬することによって前記半導体基板の表面に半導体酸化膜を形成し、前記半導体酸化膜上に導電層を形成する半導体装置の製造方法。

【請求項4】 半導体基板を加熱しながら、前記半導体基板を過塩素酸を含む気体に暴露することによって前記半導体基板の表面に半導体酸化膜を形成し、前記半導体酸化膜上に導電層を形成する半導体装置の製造方法。

【請求項5】 過塩素酸を含む溶液の温度が170℃以上で、かつ、前記過塩素酸を含む溶液の沸点以下である請求項1に記載の半導体表面の酸化膜の形成方法又は請求項3に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 過塩素酸を含む溶液中の過塩素酸の濃度が10vol.%以上である請求項1に記載の半導体表面の酸化膜の形成方法又は請求項3に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 過塩素酸を含む気体が蒸気である請求項2に記載の半導体表面の酸化膜の形成方法又は請求項4に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 半導体基板の加熱温度が170℃以上500℃以下である請求項2に記載の半導体表面の酸化膜の形成方法又は請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】 過塩素酸を含む気体中の過塩素酸の濃度が10vol.%以上である請求項2に記載の半導体表面の酸化膜の形成方法又は請求項4に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項10】 半導体基板が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、砒化ガリウム、磷化インジウム、シリコンゲルマニウムカーバイド及びシリコンゲルマニウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの材料からなる請求項1もしくは2に記載の半導体表面の酸化膜の形成方法又は請求項3もしくは4に記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路などに用いられる金属-酸化膜-半導体デバイス、すなわち、MOS (metal oxide semiconductor) デバイス、とりわけMOSトランジスタ及びMOS容量の極薄ゲート酸化膜及び容量酸化膜などに応用することのできる半導

体表面の酸化膜の形成方法及び半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体デバイス、とりわけMOSトランジスタ、MOS容量のゲート酸化膜及び容量酸化膜としては、シリコンデバイスの場合、通常二酸化シリコン膜（以下「酸化膜」という。）が用いられている。これらの酸化膜には、高い絶縁破壊電圧、高い絶縁破壊電荷量、低い固定電荷密度、低い可動イオン密度、低い界面単位密度が要求される。そのため、ウェーハの洗浄は非常に重要な工程の一つである。一方、デバイスの微細化、高集積化に伴い、ゲート酸化膜や容量酸化膜は薄膜化しており、例えば、0.1μm以下のデザインルールでは4nm以下の極薄ゲート酸化膜が要求される。従来、MOSトランジスタのゲート酸化膜は、600℃以上の高温で、半導体基板を乾燥酸素や水蒸気などの酸化性雰囲気暴露することによって形成されていた（例えば、VLSIテクノロジー (VLSI Technology)、S. M. Sze編集、1984年、131～168ページ参照）。

【0003】 また、熱酸化以外に、モノシランやジクロロシランを400～900℃で熱分解させ、酸素と反応させることにより、基板表面に酸化膜を堆積させる化学的気相成長法 (CVD法) なども用いられていた。また、低温で酸化膜を成長させる方法としては、酸化性の強い硝酸などの薬液中に半導体基板を浸漬し、化学的な酸化膜を形成する方法や、陽極酸化によって酸化膜を形成する方法がある。しかし、化学的な酸化膜を形成する方法では、成長できる膜厚範囲が限られ、一定以上の厚い膜厚を有する酸化膜を形成することができないという問題点があった。また、陽極酸化によって酸化膜を形成する方法では、膜厚の成長範囲は比較的広いものの、界面特性や絶縁破壊特性などの電気特性の十分な酸化膜を形成することができないという問題点がある。このほかにも、低温で酸化膜を形成する方法として、紫外線を照射しながら熱酸化を行う方法や、プラズマ中で酸化を行う方法がある。しかし、いずれの方法を用いた場合にも、薄い高品質の酸化膜を制御性よく、かつ再現性よく形成するのは困難な状況にある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の比較的高温の熱酸化では、4nm以下の酸化膜を形成する際の膜厚の制御性に欠けるという問題点があった。また、膜厚の制御性を向上させるために低温での酸化を行うと、形成された酸化膜の膜質の点で、界面単位密度が高いため、及び固定電荷密度が高いことなどの問題点があった。また、化学的気相成長法によって堆積した酸化膜も、膜厚制御性及び膜質の点で同様の問題をかかえている。特に、界面単位密度の発生は、MOSトランジスタのホットキャリア特性を劣化させるのみならず、トラン

ジスタの閾値電圧の不安定性、キャリア移動度の低下など、特に微細デバイスでは致命的な問題を引き起こす。さらに、素子の微細化により、熱処理工程の熱処理量の低減も要求されている。しかし、400℃以下の低温で熱酸化膜を形成しようとする、上記の膜質の問題以外にも、酸化膜の成長レートが著しく低く、ゲート酸化膜として利用できる膜厚を実現することは困難であった。

【0005】本発明は、従来技術における前記課題を解決するためになされたものであり、高温加熱を用いることなく、半導体基板の表面に高品質の酸化膜を制御性よく形成することのできる半導体表面の酸化膜の形成方法及び半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明に係る半導体表面の酸化膜の第1の形成方法は、半導体基板を、加熱した過塩素酸を含む溶液中に浸漬することにより、前記半導体基板の表面に半導体酸化膜を形成することを特徴とする。この半導体表面の酸化膜の第1の形成方法によれば、高温加熱を用いることなく、半導体基板の表面に膜厚1～30nmの半導体酸化膜を形成することができる。また、過塩素酸を用いることにより、酸化膜中の金属不純物の含有量が極めて少なくなるため、界面単位密度、固定電荷密度の低い界面特性に優れた半導体酸化膜を形成することができる。また、過塩素酸を含む溶液中への浸漬時間を調整することにより、半導体酸化膜の膜厚の制御を簡単に行うことができる。

【0007】また、前記本発明の半導体表面の酸化膜の第1の形成方法においては、過塩素酸を含む溶液の温度が170℃以上で、かつ、前記過塩素酸を含む溶液の沸点以下であるのが好ましい。この好ましい例によれば、過塩素酸による半導体酸化膜の成長レートを高く維持することができる。

【0008】また、前記本発明の半導体表面の酸化膜の第1の形成方法においては、過塩素酸溶液中の過塩素酸の濃度が10vol.%以上であるのが好ましい。また、前記本発明の半導体表面の酸化膜の第1の形成方法においては、半導体基板が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、砒化ガリウム、燐化インジウム、シリコンゲルマニウムカーバイド及びシリコンゲルマニウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの材料からなるのが好ましい。半導体基板として応用範囲が広いからである。

【0009】また、本発明に係る半導体表面の酸化膜の第2の形成方法は、半導体基板を加熱しながら、前記半導体基板を過塩素酸を含む気体に暴露することにより、前記半導体基板の表面に半導体酸化膜を形成することを特徴とする。この半導体表面の酸化膜の第2の形成方法によれば、高温加熱を用いることなく、半導体基板の表

面に膜厚1～30nmの均一な品質を有する半導体酸化膜を形成することができる。また、過塩素酸を用いることにより、酸化膜中の金属不純物の含有量が極めて少なくなるため、界面単位密度、固定電荷密度の低い界面特性に優れた半導体酸化膜を形成することができる。また、過塩素酸を含む気体への暴露時間を調整することにより、半導体酸化膜の膜厚の制御を簡単に行うことができる。

【0010】また、前記本発明の半導体表面の酸化膜の第2の形成方法においては、過塩素酸を含む気体が蒸気であるのが好ましい。この場合には、さらにオゾンを添加してもよい。

【0011】また、前記本発明の半導体表面の酸化膜の第2の形成方法においては、半導体基板の加熱温度が170℃以上500℃以下であるのが好ましい。また、前記本発明の半導体表面の酸化膜の第2の形成方法においては、過塩素酸を含む気体中の過塩素酸の濃度が10vol.%以上であるのが好ましい。

【0012】また、前記本発明の半導体表面の酸化膜の第2の形成方法においては、半導体基板が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、砒化ガリウム、燐化インジウム、シリコンゲルマニウムカーバイド及びシリコンゲルマニウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの材料からなるのが好ましい。

【0013】また、本発明に係る半導体装置の第1の製造方法は、半導体基板を加熱した過塩素酸溶液中に浸漬することによって前記半導体基板の表面に半導体酸化膜を形成し、前記半導体酸化膜上に導電層を形成することを特徴とする。この半導体装置の第1の製造方法によれば、高温加熱を用いることなく、半導体基板の表面にMOSトランジスタのゲート酸化膜として有用な膜厚1～30nmの半導体酸化膜を制御性よく形成することができ、この半導体酸化膜は界面単位密度、固定電荷密度の低い界面特性に優れたものとなるので、高性能なMOSトランジスタ等の半導体装置を実現することができる。

【0014】また、前記本発明の半導体装置の第1の製造方法においては、過塩素酸を含む溶液の温度が170℃以上で、かつ、前記過塩素酸を含む溶液の沸点以下であるのが好ましい。

【0015】また、前記本発明の半導体装置の第1の製造方法においては、過塩素酸を含む溶液中の過塩素酸の濃度が10vol.%以上であるのが好ましい。また、前記本発明の半導体装置の第1の製造方法においては、半導体基板が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、砒化ガリウム、燐化インジウム、シリコンゲルマニウムカーバイド及びシリコンゲルマニウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの材料からなるのが好ましい。

【0016】また、本発明に係る半導体装置の第2の製造方法は、半導体基板を加熱しながら、前記半導体基板

を過塩素酸を含む気体に暴露することによって前記半導体基板の表面に半導体酸化膜を形成し、前記半導体酸化膜上に導電層を形成することを特徴とする。この半導体装置の第2の製造方法によれば、高温加熱を用いることなく、半導体基板の表面にMOSトランジスタのゲート酸化膜として有用な膜厚1~30nmの均一な品質を有する半導体酸化膜を制御性よく形成することができ、この半導体酸化膜は界面準位密度、固定電荷密度の低い界面特性に優れたものとなるので、高性能なMOSトランジスタ等の半導体装置を実現することができる。

【0017】また、前記本発明の半導体装置の第2の製造方法においては、過塩素酸を含む気体が蒸気であるのが好ましい。この場合には、さらにオゾンを添加してもよい。

【0018】また、前記本発明の半導体装置の第2の製造方法においては、半導体基板の加熱温度が170℃以上500℃以下であるのが好ましい。また、前記本発明の半導体装置の第2の製造方法においては、過塩素酸を含む気体中の過塩素酸の濃度が10vol.%以上であるのが好ましい。

【0019】また、前記本発明の半導体装置の第2の製造方法においては、半導体基板が単結晶シリコン、多結晶シリコン、非晶質シリコン、砒化ガリウム、磷化インジウム、シリコンゲルマニウムカーバイド及びシリコンゲルマニウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの材料からなるのが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

〈第1の実施の形態〉まず、本発明により半導体酸化膜を形成する第1の実施の形態を図1を用いて説明する。本実施の形態においては、半導体基板として単結晶シリコン基板を用いた場合を例に挙げて、MOS容量を形成する場合について説明する。

【0021】まず、図1(a)に示すように、シリコン基板1上に、素子分離領域2と、素子を形成する領域である活性領域4を形成した。素子分離領域2としては、LOCOS(Local oxidation of Silicon)構造の酸化膜を1000℃の水蒸気酸化により500nmの膜厚で形成した。活性領域4の表面には、自然酸化膜9として膜厚約1.2nmのSiO<sub>2</sub>膜が存在している。シリコン基板1としては、引き上げ法(CZ法)によって作製したp型導電性(100)面方位、比抵抗10~15Ωcmの単結晶シリコン基板を用い、素子分離領域2のチャネルストッパーとしてホウ素を $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (atm)の濃度が得られるように公知のイオン注入法により50keVの加速エネルギーで注入している。

【0022】次に、図1(a)、(b)に示すように、公知のRCA洗浄法(W.Kern,D.A.Plutien:RCAレビュー

31、187ページ、1970年)法によってシリコ

ン基板1の表面を洗浄した後、このシリコン基板1を濃度0.5vol.%のフッ化水素酸(HF)水溶液に5分間浸漬し、活性領域4上の不純物及び自然酸化膜9を除去した。

【0023】次に、図1(c)に示すように、シリコン基板1を超純水で5分間リンス(洗浄)した後、203℃に加熱した濃度72.4vol.%の過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)水溶液8に37分間浸漬することにより、シリコン基板1の表面にシリコン酸化膜5を形成した。このような濃度72.4vol.%の過塩素酸水溶液8を用いて酸化を行う場合には、過塩素酸水溶液8の温度を、この過塩素酸水溶液8の沸点である203℃に近い温度、具体的には、195~203℃に保持するのが望ましい。195℃以下では過塩素酸による半導体酸化膜の成長レートが低くなるからである。

【0024】次に、電極を形成するために、スパッタ法によりアルミニウム6を1μmの膜厚で堆積し(図1(d))、公知のフォトリソグラフィ技術によりゲート電極をパターンニングした後、公知のドライエッチング技術によりアルミニウム6をエッチングしてゲート電極7を形成した(図1(e))。以上の工程により、MOS容量を作製した。

【0025】図2に、洗浄を行い、自然酸化膜を除去したシリコン基板を、203℃に加熱した濃度72.4vol.%の過塩素酸水溶液中に40分間浸漬した後に観測したX線光電子スペクトルを示す。X線光電子スペクトルはVG社製ESCALAB220i-XLを用いて測定した。この際、X線源としては、エネルギーが1487eVのAlのKα線を用いた。光電子は表面垂直方向で観測した。図2中、ピーク(1)はシリコン基板のSiの2p軌道からの光電子によるものであり、ピーク(2)はシリコン酸化膜のSiの2p軌道からの光電子によるものである。ピーク(2)とピーク(1)の面積強度の比から酸化膜の膜厚を計算したところ、8.0nmであった。ここでは、Siの2p軌道からの光電子のシリコン酸化膜中の平均自由行程として3.5nmを用い、シリコン基板中の平均自由行程として2.6nmを用いた。また、エリブソナーターを用いても、酸化膜の膜厚は8.0nmと見積もられた。

【0026】以上のように、本実施の形態によれば、過塩素酸水溶液を用いてシリコン基板の表面を酸化することにより、200℃程度の低温で8nm以上のシリコン酸化膜を形成することが可能であることが確認された。

【0027】また、このように過塩素酸水溶液を用いることにより、酸化膜中の金属不純物の含有量が極めて少なくなるため、界面準位密度、固定電荷密度の低い界面特性に優れたシリコン酸化膜を形成することができた。

【0028】図3は、シリコン酸化膜の膜厚を、203℃に加熱した濃度72.4vol.%の過塩素酸水溶液に浸漬する時間に対してプロットしたものである。洗浄を行

10

20

30

40

50



い、濃度1.0 vol.%のフッ化水素酸(HF)水溶液によって自然酸化膜を除去したシリコン基板を、203℃に加熱した濃度72.4 vol.%の過塩素酸水溶液に浸漬し、その後に観測したX線光電子スペクトルからシリコン酸化膜の膜厚を求めた。図3に示すように、膜厚2.5 nm以上では、シリコン酸化膜の膜厚は時間とともに直線的に増加しており、過塩素酸水溶液中への浸漬時間を調整することにより、シリコン酸化膜の膜厚の制御を簡単に行うことができることが分かる。

【0029】尚、本実施の形態においては、濃度72.4 vol.%の過塩素酸水溶液を用いた場合を例に挙げて説明したが、必ずしもこの濃度の過塩素酸溶液に限定されるものではなく、過塩素酸の濃度が10 vol.%以上であれば、所期の目的を達成することができる。

【0030】また、本実施の形態においては、シリコン酸化膜5を形成するために、過塩素酸溶液8を用いているが、過塩素酸は必ずしも溶液に限定されるものではなく、気体の過塩素酸と半導体を反応させることによって同様の半導体酸化膜を形成することができる。

【0031】以下に、過塩素酸を含む気体と半導体を反応させることによって半導体酸化膜を形成する場合について説明する。

〈第2の実施の形態〉図4は本発明の第2の実施の形態における酸化膜の形成装置を示す概略図である。図4に示すように、サファイア( $Al_2O_3$ )によって構成された容積1000 cm<sup>3</sup>の横長のチャンバー101内には、半導体基板102が水平状態で支持されている。チャンバー101の外側の上部及び下部にはハロゲンランプ103が設けられており、このハロゲンランプ103によって半導体基板102を上下方向から加熱することができるようにされている。この酸化膜形成装置においては、チャンバー101の左端から、酸化膜を形成する前に半導体基板102の表面の自然酸化膜を除去するための無水HFガス104、オゾンガス105及び過塩素酸の蒸気106を導入することができるようにされている。これらのガスは、チャンバー101内の半導体基板102の表面で反応した後、チャンバー101の右端の排気ポート107から排気される。実際の装置には、半導体基板搬送機構や、制御部、電源部などが備わっているが、本実施の形態においては、実際にプロセスを行うチャンバー付近のみを示している。

【0032】次に、上記の構成を備えた酸化膜の形成装置を用いて、酸化膜を形成する場合について説明する。この場合、半導体基板102として200 mm径の単結晶シリコン基板を用いた。また、チャンバー101内の圧力は100 Torrに設定されている。

【0033】まず、半導体基板(単結晶シリコン基板)102をチャンバー101内の所定の位置に配置した後、半導体基板(単結晶シリコン基板)102の表面の自然酸化膜を除去するために、チャンバー101内に無

水HFガス104を約5秒間にわたって50 cc/秒の流量で導入した。これにより、半導体基板(単結晶シリコン基板)102の表面の自然酸化膜が完全に除去され、清浄なシリコン表面が露出した。次に、過塩素酸の蒸気106を200 cc/秒の流量でチャンバー101内に導入しながら、ハロゲンランプ103によって半導体基板(単結晶シリコン基板)102の表面温度が300℃となるように加熱した。この状態で180秒間加熱したところ、半導体基板(単結晶シリコン基板)102の表面に膜厚6 nmのシリコン酸化膜が形成された。この場合、過塩素酸の蒸気106に加え、オゾンガス105を導入することによってもシリコン酸化膜を効率良く形成することができる。

【0034】本実施の形態においても、チャンバー101内に導入する過塩素酸の蒸気106の量(過塩素酸の蒸気106への暴露時間)を調整することにより、シリコン酸化膜の膜厚の制御を簡単に行うことができる。

【0035】以上のようにして半導体基板(単結晶シリコン基板)102の表面にシリコン酸化膜を形成した後、上記第1の実施の形態の図1に示すMOS容量の作製フローに従ってMOSデバイスを作製することができる。

【0036】尚、本実施の形態においては、過塩素酸の蒸気を用いた場合を例に挙げて説明したが、過塩素酸の濃度が10 vol.%以上であれば、所期の目的を達成することができる。この場合、過塩素酸のほかに、オゾンガスが含まれていてもよい。

【0037】また、本実施の形態においては、半導体基板の加熱温度を300℃に設定しているが、必ずしもこの温度に限定されるものではなく、半導体基板の加熱温度は170℃以上500℃以下であればよい。

【0038】また、本実施の形態においては、ガスを半導体基板102の面に平行に導入しているが、必ずしもこの構成に限定されるものではなく、シャワーヘッドなどを用いてもよい。

【0039】また、本実施の形態においては、ハロゲンランプ103によって半導体基板102の表面を加熱しているが、必ずしもこの構成に限定されるものではなく、抵抗加熱を用いることも可能である。

【0040】また、上記第1及び第2の実施の形態においては、半導体基板として単結晶シリコン基板を用いた場合を例に挙げて説明したが、必ずしも単結晶シリコン基板に限定されるものではなく、多結晶シリコン、非晶質シリコン、砒化ガリウム、燐化インジウム、シリコンゲルマニウム、シリコンゲルマニウムカーバイドなど他の半導体からなる基板に適用することもできる。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、過塩素酸を用いることにより500℃以下の低温で、界面特性に優れた高品質の安価な酸化膜を半導体表面に形

成することができ、これらの酸化膜をゲート酸化膜として用いることにより高性能なMOSデバイスを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態における半導体表面の酸化膜の形成方法を用いてMOS容量を形成する場合のプロセス図であり、(a)はシリコン基板上に素子分離領域と活性領域を形成する工程、(b)はシリコン表面の自然酸化膜を除去する工程、(c)はシリコン基板を過塩素酸を含む溶液に浸漬して酸化膜を形成する工程、(d)は電極膜を形成する工程、(e)はゲート電極を形成する工程をそれぞれ示している。

【図2】本発明の第1の実施の形態において203℃に加熱した濃度72.4 vol.%の過塩素酸水溶液中にシリコン基板を40分間浸漬した後に測定したX線光電子スペクトルである。

【図3】本発明の第1の実施の形態において203℃及び195℃に加熱した濃度72.4 vol.%の過塩素酸水溶液中にシリコン基板を浸漬した場合の浸漬時間とシリコン酸化膜の膜厚との関係を示す図である。

10

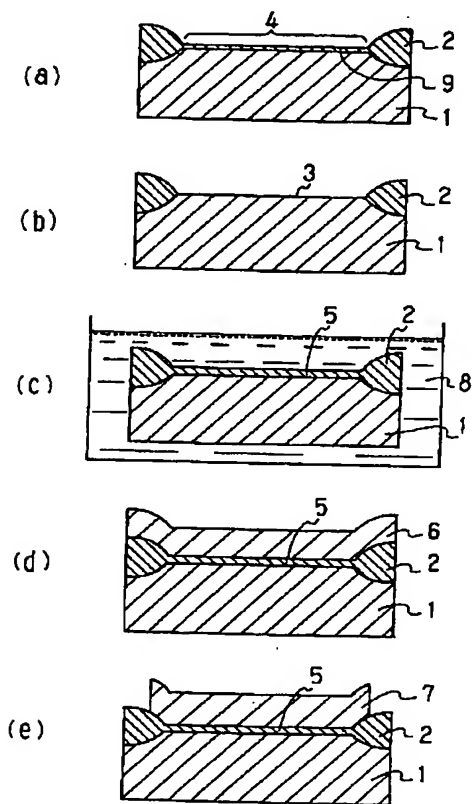
\*20

\*【図4】本発明の第2の実施の形態における酸化膜の形成装置を示す概略図である。

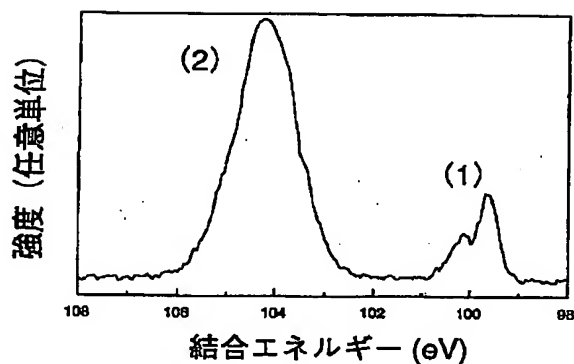
【符号の説明】

- 1 シリコン基板（半導体基板）
- 2 素子分離領域
- 3 清浄なシリコン表面
- 4 活性領域
- 5 シリコン酸化膜
- 6 アルミニウム
- 7 ゲート電極
- 8 過塩素酸水溶液
- 9 自然酸化膜
- 101 チャンバー
- 102 半導体基板（単結晶シリコン基板）
- 103 ハロゲンランプ
- 104 無水HFガス導入ライン
- 105 オゾンガス導入ライン
- 106 過塩素酸蒸気導入ライン
- 107 排気ポート

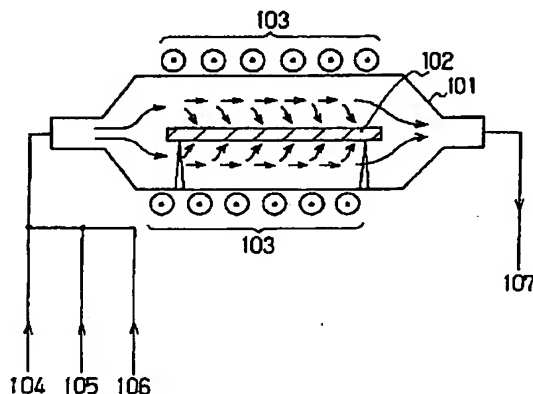
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

